

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

Japanese Kokai Patent Application No. Sho 59[1984]-189103

---

Job No.: 2074-80300

Ref.: WEYP-5-18244

Translated from German by the Ralph McElroy Translation Company  
910 West Avenue, Austin, Texas 78701 USA

Agent:

Takeo Yamaguchi

[There are no amendments to this patent.]

### Claims

1. Water absorbents, prepared by mixing 100 parts by weight of carboxyl group-containing water-absorbing resin powders with 0.001-10 parts by weight of at least one crosslinking agent selected from the group consisting of polyglycidyl ethers, polyaziridines, polyamines, and polyisocyanates, and if necessary heat treatment is carried out, thereby the water-absorbing resin powders and the crosslinking agents are reacted for crosslinking the molecular chains which are at least in the vicinity of the surface of the water-absorbing resin powders.
2. In the water absorbents described in Claim 1, the carboxyl group-containing water-absorbing resins are polymers of acrylic acid alkali metal salts produced by polymerization of aqueous solutions containing at least 20 wt% of 100 parts by weight of acrylic acid salt monomer composed of 1-50 mol% acrylic acid and 50-99 mol% acrylic acid alkali metal salt and 0-5 parts by weight crosslinkable monomer for forming gel-like hydrated polymers, followed by drying by heating.
3. In the water absorbents described in Claim 1, the water-absorbing resin powder contains at least 70 wt% of the powder which can pass through a 60-mesh sieve.

### Detailed explanation of the invention

The present invention pertains to water absorbents. More precisely it pertains to water absorbents which can absorb a large amount of aqueous substances when in contact with said aqueous substances and they have a large water retentivity even under pressurization.

Using a water-absorbing resin as a constituent material for sanitary napkins, paper diapers, or other sanitary materials for absorbing body liquids has been attempted.

Known examples of such water-absorbing resins include starch-acrylonitrile graft copolymer hydrolysate, neutralization product of starch-acrylonitrile graft copolymer, vinyl acetate-acrylic acid ester copolymer saponification product, hydrolysate of acrylonitrile copolymer or acrylamide copolymer, or crosslinked products thereof, self-crosslinked polyacrylic acid sodium salt produced by reverse-phase suspension polymerization, crosslinked partly neutralized polyacrylic acid, etc.

However, compared with cotton-like pulp and paper, the water absorption rate of these conventional water-absorbing resins is slow, which is a severe drawback. Therefore, for example, when paper diapers and conventional water-absorbing resins were combined and used,

JAPANESE PATENT OFFICE (JP)  
PATENT JOURNAL (A)  
KOKAI PATENT APPLICATION NO. SHO 59[1984]-189103

Int. Cl. <sup>3</sup> :	C 08 F 8/14 A 61 L 15/00 C 08 F 8/30 20/06
Sequence Nos. for Office Use:	7308-4J 6779-4C 7308-4J
Filing No.:	Sho 58[1983]-62264
Filing Date:	April 11, 1983
Publication Date:	October 26, 1984
No. of Inventions:	1 (Total of 6 pages)
Examination Request:	Not filed

WATER ABSORBENTS

Inventor:	Tsuneo Tsubakimoto 10-4, 2-Chome, Kita-machi, Shinsenri Toyonaka-shi  Tadao Shimomura 9-11, 2-Chome, Nishi-machi, Shinsenri Toyonaka-shi  Yoshio Irie 10-704, 12 Ban, Takaza-cho Nishinomiya-shi
Applicant:	Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd. 1,5-Chome, Koraibashi, Higashi-ku Osaka-shi

for a while after urination, because the absorptivity of the paper diaper is small and the urine contacts the skin making the skin feel uncomfortable, it takes a long time to produce a dry feeling. Therefore various trials were carried out to increase the absorption rate.

For example, to increase the surface area, the particle size of the water-absorbing resins was reduced; the particles of the water-absorbing resins were made into granular or scaly shapes. However, generally speaking, when the particle size of the water-absorbing resins is reduced, when the resins particles contact urine, the resin particles become lumpy, so the water absorption rate becomes slow. When the water-absorbing resins are molded into granules, the granules themselves become undissolved lumps so that absorption rate becomes slow. When the water-absorbing resins are made into a scaly shape, the absorption rate can be improved considerably but it is still insufficient, and moreover there is a limitation to the process of producing a scaly shape, so the equilibrium water-absorptivity is small, which is a drawback. Furthermore, when the water-absorbing resins are made into a scaly shape, the bulkiness of the water-absorbing resins increases, so large equipment is necessary for their transportation and storage; thus, it is not economical.

The present inventors carried out an extensive study to solve the above-mentioned problems of conventional water-absorbing resins, and as a result it was found that the water absorbents obtained by mixing water-absorbing resin powders with at least one crosslinking agent selected from the group consisting of polyglycidyl ethers, polyaziridines, polyamines, and polyisocyanates, and if necessary, carrying out heat treatment, could solve the problems of conventional water-absorbing resins, thereby they completed the present invention.

Thus, the object of the present invention is to provide water absorbents with high absorption rates and large equilibrium water absorption amounts.

Namely, the water absorbents of the present invention can be prepared by mixing 100 parts by weight of carboxyl group-containing water-absorbing resin powders with 0.001-10 parts by weight of at least one crosslinking agent selected from the group consisting of polyglycidyl ethers, polyaziridines, polyamines, and polyisocyanates, and if necessary carrying out heat treatment, thereby the water-absorbing resin powders react with the crosslinking agents for crosslinking the molecular chains which are at least in the vicinity of the surface of the water-absorbing resin powders.

It is necessary that the water-absorbing resins used in the present invention contain carboxyl groups. Examples of such water-absorbing resins which can be used include starch-acrylonitrile graft copolymer hydrolysate, partly neutralized starch-acrylonitrile graft copolymer, saponified vinyl acetate-acrylic acid ester copolymer, hydrolysate of acrylonitrile copolymer or acrylamide copolymer, or crosslinked products thereof, partly neutralized polyacrylic acid, at least one crosslinked partly neutralized polyacrylic acid, etc., and it is

preferable to have crosslinked structures; however, those having no crosslinked structures also can be used.

Among such water-absorbing resins, examples of those which are preferable to be used in the present invention include ①-⑤ below.

①: Acrylic acid alkali metal salt polymers produced by polymerization of aqueous solutions containing at least 20 wt% of 100 parts by weight acrylic acid salt monomer composed of 1-50 mol% acrylic acid and 50-99 mol% acrylic acid alkali metal salt and 0-5 parts by weight crosslinkable monomer for forming gel-like hydrated polymers, followed by drying by heating.

②: Water-absorbing resins, produced by suspension polymerization of aqueous acrylic acid and/or acrylic acid alkali metal salt solutions containing water-soluble radical polymerization initiators and, if necessary, crosslinkable monomers in the presence of HLB 3-12 surfactants in alicyclic and/or aliphatic hydrocarbon solvents.

③: Saponified copolymers of vinyl esters and ethylenically unsaturated carboxylic acids or their derivatives.

④: Water-absorbing resins, produced by polymerization of starch and/or cellulose, carboxyl group-containing monomers or monomers which can produce carboxyl groups by hydrolysis, and when necessary, crosslinkable monomers in aqueous media, followed by hydrolysis when it is necessary.

⑤: Water-absorbing resins, produced by reacting alkaline substances with maleic anhydride copolymers composed of maleic anhydride and at least one monomer selected from the group consisting of  $\alpha$ -olefin and vinyl compounds, and the thus produced reaction products are reacted with polyepoxy compounds if necessary.

There is no limitation to the amount of carboxyl groups contained in the water-absorbing resins; however, it is preferable that there be at least 0.01 Eq of carboxyl groups based on 100 g water-absorbing resin. As an example, for partly neutralized polyacrylic acid, the proportion of the non-neutralized part is preferably 1-50 mol%.

The forms of water-absorbing resin powders used in the present invention include the spherical form of the water-absorbing resins obtained from reverse-phase suspension polymerization, scaly water-absorbing resins obtained from drum drying, and amorphous form obtained by pulverizing the water-absorbing resin lumps. From the point of view of absorption rate, the size of the particles of the water-absorbing resin powders is preferably small, and it is preferable that at least 70 wt% of water-absorbing resin powders pass through a 60-mesh sieve. If the amount of water-absorbing resin powders which pass through a 60-mesh sieve is less than 70 wt%, there tends to be a smaller absorption rate. The crosslinking agents used in the present invention contain at least two functional groups (based on one molecule) which can react with

carboxyl groups, and at least one compound selected from the group consisting of polyglycidyl ethers, polyaziridines, polyamines, and polyisocyanates can be used.

Examples of polyglycidyl ethers include ethylene glycol diglycidyl ether, glycerol diglycidyl ether, etc.

Examples of polyaziridines include "Chemitite PZ-33" (2,2-bis(hydroxymethyl)butanol tris[3-(1-aziridinyl)propionate), "Chemitite HZ-22" (1,6-hexamethylenediethyleneurea), and "Chemitite DZ-22" (diphenylmethanebis(4,4'-N,N'-diethyleneurea) (all of the above are products of Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.). Examples of polyamines include ethylenediamine, diethylenetriamine, triethylenetetramine, tetraethylenepentamine, pentaethylenehexamine, polyethyleneimine, etc. Examples of polyisocyanates include 2,4-tolylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, etc.

At least two types of these compounds may be used. The amount of crosslinking agent to be used in the present invention depends on the types of water absorbents, however, it is 0.001-10 parts by weight based on 100 parts by weight of the water-absorbing resins. When it is greater than 10 parts by weight, the crosslinking density is too high and the water absorption ratio becomes small. On the contrary, if it is less than 0.001 part by weight, the effect of adding a crosslinking agent cannot be obtained.

In the present invention, the mixing of water-absorbing resin powder and a crosslinking agent can be carried out using a conventional mixer such as a V-type mixer, a ribbon-type mixer, a screw-type mixer, a rotary disk-type mixer, a gas stream-type mixer, etc.

As in the case of using aziridine compounds as crosslinking agents, the reaction of a crosslinking agent with the carboxyl group of the water-absorbing resin powder can occur even at room temperature; however for promoting the reaction, usually it is preferable to carry out heat treatment. The temperature of the heat treatment depends on the crosslinking agents; however, when the material used is polyglycidyl ether, the temperature is usually 50-300°C, preferably 90-250°C; when the material is a polyaziridine, the temperature is usually 10-300°C, preferably 20-250°C; when the material is a polyamine, the temperature is usually 90-300°C, preferably 120-250°C; and when the material is a polyisocyanate, the temperature is usually 10-300°C, preferably 20-250°C.

For the heat treatment of a mixture of water-absorbing resin powder and a crosslinking agent, a conventional dryer and a heating furnace can be used. For example, an agitated trough dryer, a rotary dryer, a disk dryer, a kneading dryer, a fluidized-bed dryer, a gas-stream dryer, an infrared dryer, etc., can be used.

At the time of mixing and heat treating, if the mixer can be heated, then the mixer can be used for simultaneous mixing and heating. If the heat treatment machine can be stirred, then the heat treatment machine can be used for simultaneous mixing and heating.

The thus prepared water absorbents of the present invention have superior properties than conventional water-absorbing resins. Namely, the water absorbents of the present invention can be prepared by mixing and reacting water-absorbing resins with crosslinking agents, which is a simple industrial process. Compared with conventional water-absorbing resins, they are less apt to form lumps of the resins and they have a large absorption rate. Moreover, cakes of moisture-absorbed powders did not form easily, which was an unexpected advantage.

The water absorbents of the present invention can be used for coagulation of sludges, prevention of dew condensation on building materials, water-retaining agents for agriculture and horticulture, or drying agents in addition to water absorbents in such products as paper diapers, sanitary napkins, etc.

In the following, application examples will be used to explain the present invention in more detail; however, the present invention is not limited to these application examples, “%” means “wt%” and parts means “parts by weight” unless otherwise specified.

#### Application Example 1

A gel-like hydrated polymer was prepared by stationary polymerization of 4000 parts of 43% aqueous acrylic acid salt monomer solution comprising 74.95 mol% sodium acrylate, 25 mol% acrylic acid and 0.05 mol% trimethylolpropane triacrylate in the presence of 0.6 part ammonium persulfate, and 0.2 part sodium hydrogen sulfite in a nitrogen gas stream at 55-80°C. After the gel-like hydrated polymer was dried in a hot air dryer at 180°C, it was pulverized by a vibration-type pulverizer, and the powder (powder (A)) which passed through a 60-mesh sieve was collected.

After 0.5 part ethylene glycol diglycidyl ether was mixed with 100 parts powder (A) using a ribbon mixer, the temperature of the heating medium in the jacket of the ribbon mixer was raised to 180°C to carry out heat treatment for 30 min. The temperature of the material when the heat treatment was finished was 171°C.

0.2 g of the thus prepared water absorbent (1) was put uniformly in a tea bag-like nonwoven bag (40 mm x 150 mm); then, the bag was immersed in a 0.9% aqueous sodium chloride solution, and the weight after a 30-sec immersion and after 10-min immersion was measured. The weight of the bag only (containing nothing) after the immersion was the blank weight; then, the water absorption ratio of the water absorbent was calculated using the following formula.

Absorption ratio = (weight after absorption (g) – blank weight (g))/weight of the powder (g)



Whether or not lumps of the water absorbent were formed was determined by the state of the water absorbent when a small amount of the water absorbent was dropped on a sieve of water-wetted paper.

The results are shown in Table 1. We can see that compared with powder (A), the water absorbent (1) did not form lumps easily and moreover, the absorption rate was improved remarkably.

#### Application Example 2

100 parts of the powder (A) prepared in Application Example 1 were mixed with 1 part triethylenetetramine using a knead. Then the mixture was fed and discharged continuously to a paddle dryer (Nara Kikai Seisakusho) for carrying out heat treatment. At this point, the paddle dryer was heated with 17 kg/cm<sup>2</sup> steam and the average residence time was 20 min. The temperature of the material at the discharge port was 190°C.

The thus prepared water absorbents (2) were evaluated as in Application Example 1. The results are shown in Table 1.

#### Application Example 3

100 parts of the powder (A) prepared in Application Example 1 were mixed with 0.5 part "Chemitite PZ-33" (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd., 2,2-bis(hydroxymethyl)butanol tris(3-(1-aziridinyl)propionate) using a ribbon mixer, and then they reacted while standing at room temperature (20-30°C) for 3 days to give a water absorbent (3).

The thus prepared water absorbent (3) was evaluated as in Application Example 1. The results are shown in Table 1.

#### Application Example 4

100 parts of the powder (A) prepared in Application Example 1 were mixed with 1 part of 2,4-tolylene diisocyanate using a Nauta mixer, and then the mixture was heat-treated with a disk-type dryer. The temperature of the material at the time of discharge was 100°C.

The thus prepared water absorbent (4) was evaluated as in Application Example 1. The results are shown in Table 1.

#### Application Example 5

50 parts cornstarch, 200 parts water, and 1000 parts methanol were fed into a reactor equipped with a stirrer, a nitrogen gas inlet tube, and a thermometer. Then the mixture in the reactor was stirred at 50°C for one hour under a nitrogen gas stream and it was cooled to 30°C. Then, 25 parts acrylic acid, 75 parts sodium acrylate, 0.5 part methylenebis acrylamide, 0.1 part

ammonium persulfate as a polymerization catalyst, and 0.1 part sodium hydrogen sulfite as a promoter were added and were reacted at 60°C for 4 h to give a white suspension.

The powder which was obtained by filtering the white suspension was washed with a water-methanol mixture (weight ratio of water to methanol was 2:10); then it was dried under reduced pressure at 60°C for 3 h, pulverized, and then it was screened with a 60-mesh sieve to obtain particles which passed through the 60-mesh sieve to give powder B. Then 1 part ethylene glycol diglycidyl ether was added to 100 parts of the powder (B) and mixed with a rotary disk-type mixer. The thus obtained mixture was heat-treated with hot air at 170°C for 10 minutes in a fluidized-bed dryer to give a water absorbent (5). The temperature of the material when the material was removed was 165°C. The thus prepared water absorbent (5) was evaluated as in Application Example 1. The results are shown in Table 1.

#### Application Example 6

0.5 part benzoyl peroxide as a polymerization initiator was added to a mixture of 60 parts vinyl acetate and 40 parts methyl acrylate, then the resulting mixture was dispersed in 300 parts water containing 3 parts of partly saponified polyvinyl alcohol and 10 parts sodium chloride, and after suspension polymerization at 65°C for 6 h, it was filtered and dried to produce a copolymer. The thus obtained copolymer was saponified, washed, and dried, and then it was pulverized. Then it was classified and particles which passed through a 60-mesh sieve were collected to give powder (C).

One part of triethylenetetramine was added to 100 parts of the powder (C); then, the resulting mixture was put in a ribbon mixer which was heated to 230°C by the heat medium in the jacket, and by mixing for 15 min, thereby mixing and heat treatment were carried out to give a water absorbent (6). The temperature of the material when it was removed from the ribbon mixer was 185°C. The thus prepared water absorbent (6) was evaluated as in Application Example 1. The results are shown in Table 1.

#### Application Example 7

300 parts n-hexane were put in a reactor, then 0.7 part sorbitan monostearate was dissolved in it. Then an aqueous monomer solution prepared by dissolving 30 parts acrylic acid in 40 parts water followed by neutralizing with 12.5 parts sodium hydroxide and then dissolving 0.05 parts potassium persulfate was added to the n-hexane solution and dispersed and polymerized at 65°C for 5 h under a nitrogen gas stream. After the finish of the polymerization, it [the mixture] was dried under reduced pressure to give a powder (D).

Then 1 part glycerol diglycidyl ether was added to 100 parts of the powder (D) and a V-type mixer was used for mixing. The thus obtained mixture was lightly mounted on a conveyer

belt and passed through a infrared dryer to carry out heat treatment to give a water absorbent (7). The average heating time was 4 min and the temperature of the material at the discharge port was 190°C.

The thus prepared water absorbent (7) was evaluated as in Application Example 1. The results are shown in Table 1.

#### Application Example 8

154 parts isobutylene-maleic anhydride copolymer, 64 parts sodium hydroxide, and 398 parts water were mixed, followed by stirring at 90°C for 2 h to prepare a homogeneous aqueous solution. Then 2.5 parts glycerol diglycidyl ether were added to the aqueous solution and after mixing thoroughly, the mixture was flowed into a vat, and a crosslinking reaction was carried out in a hot air dryer at 110°C. After drying, it was pulverized and classified, and particles which passed through a 60-mesh sieve were collected (powder E).

0.5 part Chemitite PZ-33 were mixed with 100 parts of the powder (E) by a ribbon mixer; then, the mixture was spread on a stainless steel dish until it was 5 mm thick; then, it was allowed to stand in a constant-temperature chamber at 50°C for one day to produce a water absorbent (8).

The thus prepared water absorbent (8) was evaluated as in Application Example 1. The results are shown in Table 1.

Table 1

//insert//

Key: 1      Absorption ratio  
       2      After 30 sec  
       3      After 10 min

- 4 Whether or not lumps were formed (Note)
- 5 Application Example
- 6 Powder (A)
- 7 Water absorbent
- 8 Powder (B)
- 9 Powder (C)
- 10 Powder (D)
- 11 Powder (E)
- 12 Notes: ©: No lumps were formed  
X: Lumps were formed.

From the results shown in Table 1, it is clear that the water absorbents of the present invention do not form lumps and moreover they have a high absorption rate.

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—189103

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 08 F 8/14

A 61 L 15/00

C 08 F 8/30

20/06

識別記号

庁内整理番号

7308—4 J

6779—4 C

7308—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)10月26日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 6 頁)

## ⑭ 吸水剤

豊中市新千里西町2丁目9番11号

① 特 願 昭58—62264

② 出 願 昭58(1983)4月11日

⑦ 発 明 者 椿本恒雄

豊中市新千里北町2丁目10番4号

⑧ 発 明 者 下村忠生

② 発 明 者 入江好夫

西宮市高座町12番10—704号

① 出 願 人 日本触媒化学工業株式会社

大阪市東区高麗橋5丁目1番地

④ 代 理 人 山口剛男

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

吸水剤

## 2. 特許請求の範囲

1. カルボキシル基を有する吸水性樹脂粉末に、多価グリシジルエーテル化合物、多価アジリジン化合物、多価アミン化合物および多価イソシアネート化合物からなる群から選ばれた1種又は2種以上の架橋剤を、吸水性樹脂粉末100重量部に対して架橋剤を0.001~10重量部の割合で混合し、必要により熱処理を行なうことにより、吸水性樹脂粉末と架橋剤とを反応させて該吸水性樹脂粉末の少なくとも表面近傍の分子鎖を架橋させることにより得られた吸水剤。

2. カルボキシル基を有する吸水性樹脂が、アクリル酸1~50モル%とアクリル酸アルカリ金属塩50~99モル%とからなるアクリル酸塩系単量体100重量部と架橋性単量体0~5重量部との単量体成分を20重量%以

上の濃度で水溶液共重合してゲル状含水重合体とし、次いで加熱乾燥して得られたアクリル酸アルカリ金属塩系重合体である特許請求の範囲第1項記載の吸水剤。

3. 吸水性樹脂粉末が、50メッシュを通過するものの割合が70重量%以上あるものである特許請求の範囲第1項記載の吸水剤。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は吸水剤に関するものである。更に詳しくは、水性物質と接した時に高度に水性物質を吸収し、しかも加圧下に於いても保水性の大きい吸水剤に関するものである。

従来、生理綿、紙おむつあるいはその他の体液を吸収する衛生材料に、一構成材料として吸水性樹脂を用いる試みがなされている。

この様な吸水性樹脂としては、たとえば、デンブーン-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、デンブーン-アクリル酸グラフト重合体の中和物、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物、アクリロニトリル共重合体もしくは

アクリルアミド共重合体の加水分解物、またはこれらの架橋体、逆相懸濁重合によつて得られた自己架橋型ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸部分中和物架橋体等が知られている。

ところが、これら従来の吸水性樹脂はいずれも綿状パルプや紙に比較して、吸収速度が遅いという致命的な欠陥を有している。そのために、たとえば紙おむつに従来の吸水性樹脂を組み込んだ場合、尿が排泄されたのちしばらくは紙おむつの吸収量が少ないために肌に尿がふれて不快感があり、サラツと乾いた状態になるのに時間を要しているのが現状である。そこで、吸収速度を速くするために種々の試みがなされている。

たとえば、表面積を大きくするために、粒徑を小さくしたり、顆粒状にしたりあるいはリン片状にしたりする試みがなされている。ところが、一般に吸水性樹脂の粒徑を小さくすると、尿に接した場合いわゆる“ママコ”になり、却つて吸収速度が遅くなる。吸水性樹脂を顆粒状に成型すると、顆粒状それ自体が一つの“ママコ”になり、却つ

て吸収速度が遅くなる現象がみられる。また、吸水性樹脂をリン片状にすると、吸収速度はかなり改修されるがなお不十分であり、しかもリン片状にするために工程面からの制約があるので、平衡吸水量が小さいという欠点がある。さらに、リン片状では必然的にかさ高くなるので、運搬、貯蔵に大きな設備が必要となり、経済的でない。

本発明者らは、従来知られている吸水性樹脂の有している上記の如き問題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、吸水性樹脂粉末に多価グリシジルエーテル化合物、多価アジリジン化合物、多価アミン化合物および多価イソシアネート化合物からなる群から選ばれた1種又は2種以上の架橋剤を混合し、必要により熱処理して得られた吸水剤が従来の吸水性樹脂の有する問題点を解決することを見出して本発明を完成するに至つた。

従つて、本発明の目的は、吸収速度が大きく、平衡吸水量も大きな吸水剤を提供することにある。

即ち、本発明の吸水剤はカルボキシル基を有する吸水性樹脂粉末に、多価グリシジルエーテル化

合物、多価アジリジン化合物、多価アミン化合物および多価イソシアネート化合物からなる群から選ばれた1種又は2種以上の架橋剤を、吸水性樹脂粉末100重量部に対して架橋剤を0.001~10重量部の割合で混合し、必要により加熱処理を行なうことにより、吸水性樹脂粉末と架橋剤とを反応させて該吸水性樹脂粉末の少なくとも表面近傍の分子鎖を架橋させることにより得られるものである。

本発明において用いられる吸水性樹脂は、カルボキシル基を有していることが必要である。このような吸水性樹脂としては、デンプン-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、デンプン-アクリル酸グラフト重合体の部分中和物、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物、またはこれらの架橋体、ポリアクリル酸部分中和物、ポリアクリル酸部分中和物架橋体等の1種又は2種以上を用いることができる。また、架橋構造を有していること

が望ましいが、架橋構造を有していないものでも用いることができる。

このような吸水性樹脂の中で、本発明で好ましいものとしては、例えば次の第①~⑤項の各項に示した吸水性樹脂を挙げることができる。

- ① アクリル酸1~50モル%とアクリル酸アルカリ金属塩50~99モル%とからなるアクリル酸塩系単量体100重量部と架橋性単量体0~5重量部との単量体成分を20重量%以上の濃度で水溶液共重合してゲル状含水重合体とし、次いで加熱乾燥して得られたアクリル酸アルカリ金属塩系重合体。
- ② 脂環族および/または脂肪族炭化水素溶媒中に水溶性ラジカル重合開始剤および必要により架橋性単量体を含有するアクリル酸および/またはアクリル酸アルカリ金属塩の水溶液をHLB3~12の界面活性剤の存在下に分散懸濁重合させて得た吸水性樹脂。
- ③ ビニルエステルとエチレン系不飽和カルボン酸またはその誘導体との共重合体のケン化物。

④ デンプンおよび／またはセルロース、カルボキシル基を有するかまたは加水分解によりカルボキシル基を生成する単量体、および必要により架橋性単量体を、水性媒体中で重合させ、必要によりさらに加水分解を行うことにより得られた吸水性樹脂。

⑤ α-オレフィンおよびビニル化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の単量体と無水マレイン酸とからなる無水マレイン酸系共重合体にアルカリ性物質を反応させ、必要により得られた反応生成物に多価エポキシ化合物を反応させて得られた吸水性樹脂。

吸水性樹脂の有するカルボキシル基の量については、カルボキシル基が存在すれば特に制限はないが、吸水性樹脂100g当りカルボキシル基が0.01当量以上存在することが好ましい。ポリアクリル酸部分中和物を例にとれば、未中和部分の割合が1～50モル%であることが好ましい。

本発明において用いられる吸水性樹脂粉末の形状は、例えば逆相懸濁重合で得られる球状、ドラ

6-ヘキサメチレンジエチレンウレア)、"ケミタイト DZ-22"(ジフェニルメタン-ビス-4,4'-N,N'-ジエチレンウレア)(以上いずれも日本触媒化学工業(株)製)等がある。多価アミン化合物としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンジアミン等がある。多価イソシアネート化合物としては、2,4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等がある。

そして、これらの化合物の1種または2種以上を用いることができる。本発明に用いられる架橋剤の使用量は、吸水剤の種類によつて異なるが、吸水性樹脂100重量部に対して、0.001～10重量部の比率の範囲である。10重量部を越える量では、架橋密度が高くなりすぎ、吸水倍率が小さくなる。逆に0.001重量部未満の少ない量では、架橋剤を使用した効果がみられない。

本発明において、吸水性樹脂粉末と架橋剤との

乾燥で得られるリン片状、樹脂塊を粉砕して得られる無定形状等のいずれでもよい。吸水性樹脂粉末の粒子の大きさは吸収速度の点からは小さいものが好ましく、60メッシュを通過するものの割合が70重量%以上であることが好ましい。60メッシュを通過するものの割合が70重量%以下であると、吸収速度が小さくなる傾向がある。本発明において使用される架橋剤は、カルボキシル基と反応しうる官能基を1分子当り2個以上持つものであり、多価グリシジルエーテル化合物、多価アジリジン化合物、多価アミン化合物および多価イソシアネート化合物からなる群から選ばれた1種又は2種以上が用いられる。

多価グリシジルエーテル化合物としては、エチレンジグリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル等がある。

多価アジリジン化合物としては、"ケミタイト PZ-33"(2,2-ビスヒドロキシメチルプロパノール-トリス〔3-(1-アジリジン)プロピオネート〕)、"ケミタイト HZ-22"(1,

混合には、通常の混合機を用いることができる。例えば、V型混合機、リボン型混合機、スクリーン型混合機、回転円板型混合機、気流型混合機等である。

吸水性樹脂粉末のカルボキシル基と架橋剤との反応は、アジリジン化合物を架橋剤として用いる場合のように、室温でも起る場合もあるが、反応を促進するためには通常加熱処理を行う事が好ましい。加熱処理温度は、架橋剤によつて異なるが、材料温度が、多価グリシジルエーテル化合物の場合は通常50～300℃、好ましくは90～250℃、多価アジリジン化合物の場合は通常10～300℃、好ましくは20～250℃、多価アミン化合物の場合は通常90～300℃、好ましくは120～250℃、多価イソシアネート化合物の場合は通常10～300℃好ましくは20～250℃となる温度である。

吸水性樹脂粉末と架橋剤との混合物の加熱処理には通常の乾燥機や加熱炉を用いることができる。例えば、みぞ型かくはん乾燥機、回転乾燥機、円盤乾燥機、捏和乾燥機、流動層乾燥機、気流乾燥

機、赤外線乾燥機等である。

混合及び熱処理に際して、混合機が加熱可能なものならば混合機で混合と熱処理を同時に行なつてもよい。また、加熱処理機が攪拌可能なものならば、加熱処理機で混合を行なうと同時に熱処理を行なつてもよい。

このようにして得られた本発明の吸水剤は、従来公知の吸水性樹脂に比較して優れた性能を有しているものである。すなわち、本発明の吸水剤は吸水性樹脂を架橋剤と混合して反応させるという工業的に簡単な方法によつて得られるものである。そして、従来公知の吸水性樹脂に比較してママコになりにくく大きな吸収速度を有している。また、吸湿時の粉体のケーキ化が起こりにくいという予測し得なかつた効果も有している。

本発明の吸水剤は、紙おむつ、生理綿等用の吸水剤として用いることができる他に、汚泥の固化、建材の結露防止、農園芸用保水剤あるいは乾燥剤等として広い用途に用いることができる。

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、

このようにして得られた吸水剤(1) 0.2gを不織布製のティーバッグ式袋(40mm×150mm)に均一に入れ、0.9%食塩水に浸漬し、30秒後および10分後の重量を測定した。ティーバッグ式袋のみの吸収重量をブランクとし、次式に従つて吸水剤の<sup>吸収</sup>倍率を算出した。

$$\text{吸収倍率} = \frac{\text{吸収後の重量(g)} - \text{ブランク(g)}}{\text{粉体の重量(g)}}$$

また、ママコ生成の有無を、水で湿らせた紙の上に少量の吸水剤をおとした時の様子を観察することにより行つた。

第1表に結果を示すが、粉体(1)に比べて吸水剤(1)はママコが生成せず、しかも吸収速度が著しく改善されている。

#### 実施例2

実施例1で得た粉体(1) 100部とトリエチレンタトラミン1部をニーダーで混合した。この混合物をバドルドライヤー(奈良機械製作所製)に連続的に供給・排出して熱処理を行なつた。この

本発明の範囲がこれらの実施例のみ限定されるものではない。尚、例中特にことわりのない限り、多は重量多を、部は重量部をそれぞれ示すものとする。

#### 実施例1

アクリル酸ナトリウム74.95モル%、アクリル酸2.5モル%及びトリメチロールプロペントリアクリレート0.05モル%からなるアクリル酸塩系単量体の43%水溶液4000部を、過硫酸アンモニウム0.6部及び亜硫酸水素ナトリウム0.2部を用いて酸素雰囲気中55~80℃で静置重合し、ゲル状含水重合体を得た。このゲル状含水重合体を180℃の熱風乾燥機で乾燥後、振動式粉砕機で粉砕し、60メッシュ通過物(粉体(1))を分取した。

粉体(1) 100部にエチレングリコールジグリシルエーテル0.6部をリボンブレンダーで混合後、リボンブレンダーのジャケットの熱媒温度を180℃にあけて30分間熱処理を行つた。熱処理終了時の材料温度は171℃であつた。

時、バドルドライヤーは175g/㎡の蒸気で加熱し、平均滞留時間は80分であつた。また、排出口での材料温度は190℃であつた。

このようにして得た吸水剤(2)について、実施例1と同様に評価した。結果を第1表に示す。

#### 実施例3

実施例1で得た粉末(1) 100部に“ケミタイトPZ-33”(日本触媒化学工業(株)製、2,2-ビス(4-クロキシメチル)プロパノール-トリス〔3-(1-アジリジニル)プロピオネート〕)0.5部をリボンブレンダーで混合し、室温(20~30℃)で3日間放置して反応させ、吸水剤(3)を得た。

吸水剤(3)について、実施例1と同様に評価した結果を第1表に示す。

#### 実施例4

実施例1で得た粉体(1) 100部に2,4-トリレンジイソシアネート1部をナウタミキサー(ホソカワミクロン(株)製)で混合した後、円盤型乾燥機で熱処理を行つた。排出時の材料温度は



100℃であつた。

このようにして得た吸水剤(4)について、実施例1と同様に評価した。結果を第1表に示す。

#### 実施例5

トウモロコシデンプン50部、水200部およびメタノール1000部を攪拌棒、窒素吹き込み管および温度計を備え付けた反応容器に仕込み、窒素気流下50℃で1時間攪拌したのち30℃に冷却し、25部のアクリル酸、75部のアクリル酸ソーダ、0.5部のメチレンビスアクリルアミド、重合触媒として0.1部の過硫酸アンモンおよび促進剤として0.1部の亜硫酸水素ナトリウムを添加し、60℃で4時間反応せしめたところ、白色懸濁液が得られた。

この白色懸濁液を濾過して得られた粉末を水-メタノール混合溶液(水対メタノールは重量比で2:10)で洗浄し、60℃、3時間減圧乾燥したのち粉砕し、さらに60メッシュ金網でふるい分けして60メッシュ通過物(粉体(ロ))を得た。粉体(ロ)100部にエチレングリコールジグリシジ

た。取り出し時の材料温度は185℃であつた。吸水剤(6)について実施例1と同様に評価した。結果を第1表に示す。

#### 実施例7

反応器にロ-ヘキサン300部をとり、ソルビタンモノステアレート0.7部を溶解した。次いでこの中にアクリル酸30部を水40部に溶解したのち125部のカセイソーダで中和し、更に過硫酸カリウム0.05部を溶解したモノマー水溶液を加えて分散させ、窒素気流下65℃に保つて5時間重合を行なつた。重合終了後、減圧乾燥して粉体(ニ)を得た。

粉体(ニ)100部に、グリセリンジグリシジルエーテルを1部加え、V型混合機により混合を行つた。得られた混合物をベルトコンベヤーにうすくのせ、赤外線乾燥機中を通過させて熱処理を行い、吸水剤(7)を得た。平均加熱時間は4分間で、乾燥機出口での材料温度は180℃であつた。

吸水剤(7)について実施例1と同様に評価した。結果を第1表に示す。

ルエーテル1部を加え、回転円板型混合機により混合し、得られた混合物を流動層乾燥機中で170℃の熱風により10分間熱処理を行つて吸水剤(5)を得た。取り出し時の材料温度は165℃であつた。吸水剤(5)について実施例1と同様に評価した。結果を第1表に示す。

#### 実施例6

酢酸ビニル50部とアクリル酸メチル40部からなる混合物に重合開始剤としてベンゾイルペーオキサイド0.5部を加え、これを部分ケン化ポリビニルアルコール3部と食塩10部とを含む水300部中に分散せしめ、65℃で6時間懸濁重合せしめたのち、濾過、乾燥して共重合体を得た。得られた共重合体をケン化、洗滌、乾燥したものを粉砕、分級して、60メッシュを通過した粉体(ハ)を得た。

粉体(ハ)100部にトリエチレンテトラミン1部を加え、ジヤケットを熱媒で230℃に加熱したりボンプレnderに投入し、15分間混合することにより、混合および熱処理を行ない吸水剤(6)を得

#### 実施例8

イソブチレン-無水マレイン酸共重合体154部、カセイソーダ84部および水398部を混合し、90℃で2時間加熱攪拌して均一な水溶液を調整した。次いでこの水溶液にグリセリンジグリシジルエーテル25部を添加し、混合後バットへ流し込み、110℃の熱風乾燥機中で架橋反応をおこさしめ、乾燥後粉砕、分級して60メッシュパスの粉体(ホ)を得た。

粉体(ホ)100部にナミタイトPZ-33 0.5部をリボンプレnderで混合し、混合物をステンレス網皿上に厚さ5mmにのせ、50℃の恒温室中に1日放置することにより吸水剤(8)を得た。

吸水剤(8)について実施例1と同様に評価した。結果を第1表に示す。

第 1 表

		吸収倍率		ママコ生成 の有無(注)
		30秒 後	10分 後	
実施例 1	粉 体 (イ)	31	62	×
	吸水剤 (1)	52	72	◎
実施例 2	吸水剤 (2)	53	71	◎
実施例 3	吸水剤 (3)	52	69	◎
実施例 4	吸水剤 (4)	51	69	◎
実施例 5	粉 体 (ロ)	25	35	×
	吸水剤 (5)	38	42	◎
実施例 6	粉 体 (ヘ)	28	48	×
	吸水剤 (6)	40	49	◎
実施例 7	粉 体 (ニ)	25	38	×
	吸水剤 (7)	44	55	◎
実施例 8	粉 体 (ホ)	23	33	×
	吸水剤 (8)	40	50	◎

(注) ◎: ママコができない

×: ママコができて

第 1 表に示した結果からも明らかなように、本発明の吸水剤はママコにならず、且つ大きな吸収速度を有している。